

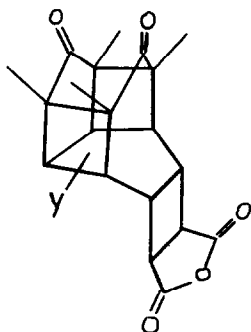
Die photochemische Bildung von gesättigten 1:1:1-Addukten aus Durochinon, Maleinsäureanhydrid und Benzol sowie einigen Benzolderivaten und die konkurrierende Bildung von 2:1-Addukten des Maleinsäureanhydrids an diese Aromaten

G.Koltzenburg, P.G.Fuss, S.-P.Mannsfeld und G.O.Schenck

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie
Mülheim-Ruhr

(Received 22 February 1966)

Beim Belichten benzolischer Lösungen von Durochinon und Maleinsäureanhydrid (MSA) entsteht ein gesättigtes 1:1:1-Addukt^{1, 2)} aus Benzol, MSA und Durochinon, dem wir heute die Struktur I vom Typ A zuerkennen.

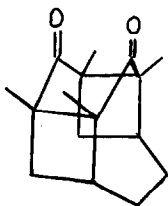


Typ A:

- I: Y=H ; Fp. 318° (Zers.)
- II: Y=CH₃; Fp. 335-38° (Zers.)
- III: Y=Br ; Fp. 303-05° (Zers.)
- IV: Y=Cl ; Fp. 323-25° (Zers.)
- V: Y=F ; Fp. 313° (Zers.)

Diese Reaktion erwies sich als der Photosensibilisation mittels Benzophenon zugänglich. Sie ließ sich in dieser Variante auf andere Derivate des Benzols, nämlich Toluol, Brombenzol, Chlorbenzol und Fluorbenzol übertragen.

Die Lage des Substituenten Y in den Addukten II - V ist noch nicht geklärt. Im übrigen ergab sich die Struktur der Addukte durch Vergleiche ihrer IR-⁺⁾, NMR- und Massenspektren mit denen der Käfig-Verbindung VI³⁾, die photochemisch aus Cyclohexa-1.3-dien und Durochinon erhalten wurde.



VI

VI: $\nu_{\text{C=O}} = 1735$ und 1690 cm^{-1} ;

Mono-2.4-Dinitrophenylhydrazon:

$\nu_{\text{C=O}} = 1692 \text{ cm}^{-1}$

I: $\nu_{\text{C=O}}$ (Anhydrid) = 1885 und

1783 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ (Keton): 1724

und 1692 cm^{-1} ; Dimethylester :

Fp. $142-45^\circ$ (Zers.); Mono-2.4-

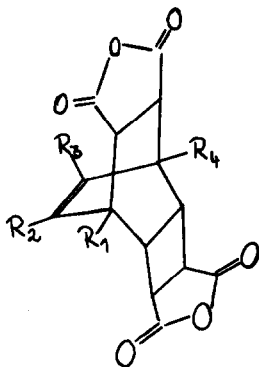
Dinitrophenylhydrazon des Dime-

thylesters: Fp. $273-76^\circ$ (Zers.),

$\nu_{\text{C=O}}$ (Keton): 1691 cm^{-1} .

Die photosensibilisierte Bildung der gesättigten 1:1:1-Addukte konkurriert mit der Bildung der zum Teil bereits bekannten 2:1-Addukte^{4,5,6,7)} vom Typ B aus MSA und Benzol bzw. dessen Derivaten.

^{+) in KBr}

Typ B:

- VII: $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$
 VIII: $R_1, R_3, R_4 = H; R_2 = CH_3$
 IX : $R_2, R_3 = H; R_1, R_4 = CH_3$
 X : $R_1, R_4 = H; R_2, R_3 = CH_3$
 XI : $R_1, R_3, R_4 = H; R_2 = Cl$
 XII: $R_1, R_3, R_4 = H; R_2 = OCH_3$

Mit zunehmenden Konzentrationen an MSA oder an Sensibilisator sowie mit steigenden Reaktionstemperaturen nimmt die Ausbeute von Cotrimeren vom Typ B gegenüber denen vom Typ A zu. Elektronen ziehende Substituenten am Benzol begünstigen die Bildung der Durochinonaddukte (Typ A), Elektronen liefernde die Bildung der 2:1-MSA-Addukte (Typ B).

Verfahrensbeispiel: 3.28 g Durochinon, 9.8 g MSA und 9.18 g Benzophenon wurden in 250 ml Benzol unter Argon in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur⁸⁾ aus Solidexglas mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) 24 Stunden bei 14-16° belichtet. Dabei fielen 8.88 g eines Gemisches von I und VII aus. Durch Kristallisation aus Benzol unter Zusatz von 5 % Aceton ließ sich das leichter lösliche I abtrennen.

Ausbeute: 6.3 g I (92.5 % d.Th. bez. auf Durochinon).

Vergrößerten wir gegenüber obigem Versuch die Benzophenonkonzentration, so wurde das Produktverhältnis I/VII kleiner; umgekehrt erhielten wir bei kleinerer Benzophenonkonzentration relativ mehr I, doch verringerte sich dabei die Geschwindigkeit

der Adduktbildung. Ohne Benzophenonzusatz lieferten 2.0 g Durochinon, 9.3 g MSA und 150 ml Benzol in 24 Stunden nur 0.22 g reines I (kein VII).

Führten wir die Belichtung wie im Verfahrensbeispiel durch, jedoch in siedendem Benzol, so erhielten wir ausschließlich VII. Bei Zwischentemperaturen bildeten sich Gemische von I und VII.

Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir in einem anderen Temperaturbereich, wenn wir Toluol anstelle von Benzol einsetzten. Bei Zimmertemperatur erhielten wir nur das Addukt VIII vom Typ B, dagegen bei -40° das gesättigte Addukt II vom Typ A.

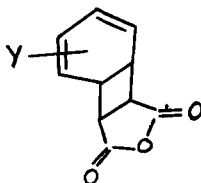
Mit p-Xylol oder o-Xylol anstelle von Benzol erhielten wir weder bei Zimmertemperatur noch bei -40° gesättigte Cotrimere des Typs A, sondern nur Cotrimere vom Typ B (IX bzw. X). Analog verhielt sich Anisol: Wir isolierten ein 2:1-Addukt vom Typ B (XII, Fp. 287°).

Hingegen erhielten wir bei Verwendung von Brombenzol, Chlorbenzol oder Fluorbenzol anstelle von Benzol bei $10-20^{\circ}$ ausschließlich die gesättigten Cotrimere (III, IV und V).

Die Stellung der Substituenten in den bereits früher⁵⁾ dargestellten Typ-B-Addukten VIII - XI war bislang unbekannt, jedoch von Bryce-Smith und Gilbert⁷⁾ wie oben angegeben vorausgesagt worden. Unsere NMR-Messungen (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) bestätigen die Richtigkeit der Voraussage. VIII und XI zeigen je ein olefinisches Proton, IX zwei, X keines. X zeigt zwei Methylgruppen an Doppelbindungen (Signal bei 1.78 ppm), VIII nur eine solche Methylgruppe (1.83 ppm; $J = 1.7$ Hz). Die Signale der Methylgruppen

von IX erscheinen als Singulett bei 1.52 ppm. Die neue Verbindung XII zeigt ein olefinisches Proton und muß demnach die OCH_3 -Gruppe an der Doppelbindung tragen.

Für die Bildung der Typ-B-Addukte hat man früher⁴⁾ Zwischenprodukte der Art XIII vorgeschlagen.



XIII

Die Bildung der Addukte vom Typ A widerspricht dieser Auffassung nicht. Unsere Versuche, solche Zwischenprodukte mit Tetracyanoäthylen abzufangen, schlugen jedoch fehl. Wir fanden, daß z.B. im System Benzol/MSA/Durochinon die Verwendung äquimolarer Mengen Tetracyanoäthylen und MSA lediglich die Bildung von VII verlangsamt und die Bildung von I unterband.

Mit der Aufklärung der Zwischenreaktionen sind wir beschäftigt.

Literatur:

- 1) G.O.Schenck, Preprint, Fifth Intern. Symp. Free Radicals, Uppsala, 1961, plenary lecture, July 7th, 1961; Nachtrag und Nachdruck: Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, Westdeutscher Verlag, Köln 1963
- 2) S.-P.Mannsfeld, Dissertation, Göttingen 1963
- 3) G.Koltzenburg, K.Kraft und G.O.Schenck, Tetrahedron Letters 1965, 353
- 4) H.J.F.Angus und D.Bryce-Smith, Proc.Chem.Soc. 1959, 326; J.Chem.Soc. [London] 1960, 4791
- 5) G.O.Schenck und R.Steinmetz, Tetrahedron Letters 1960, No.21, 1
- 6) E.Grovenstein, Jr., D.V.Rao und J.W.Taylor, J.Amer.chem.Soc. 83, 1705 (1961)
- 7) D.Bryce-Smith und A.Gilbert, J.Chem.Soc. [London] 1965, 918
- 8) G.O.Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955)